



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 63/60, 18/42, 63/672</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15174</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02492</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 1995 (27.06.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 40 837.4 15. November 1994 (15.11.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Giselherstrasse 79, D-67069 Ludwigshafen (DE). BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). SEELIGER, Ursula [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 20, D-67059 Ludwigshafen (DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE]; Lassallestrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). BAUER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 13, D-67071 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02492</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 1995 (27.06.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 40 837.4 15. November 1994 (15.11.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Giselherstrasse 79, D-67069 Ludwigshafen (DE). BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). SEELIGER, Ursula [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 20, D-67059 Ludwigshafen (DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE]; Lassallestrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). BAUER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 13, D-67071 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02492</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 27. Juni 1995 (27.06.95)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 44 40 837.4 15. November 1994 (15.11.94) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Giselherstrasse 79, D-67069 Ludwigshafen (DE). BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). SEELIGER, Ursula [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Strasse 20, D-67059 Ludwigshafen (DE). YAMAMOTO, Motonori [JP/DE]; Lassallestrasse 6, D-68199 Mannheim (DE). BAUER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 13, D-67071 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: BIODEGRADABLE POLYMERS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE IN PRODUCING BIODEGRADABLE MOULDINGS</p> <p>(54) Bezeichnung: BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG BIOABBAUBARER FORMKÖRPER</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Biodegradable polyether esters P1 obtainable by the reaction of a mixture consisting essentially of: (a1) a mixture essentially of 20 to 95 mol% adipic acid or ester-forming derivatives thereof or mixtures thereof, 5 to 80 mol% terephthalic acid or ester-forming derivatives thereof or mixtures thereof, and 0 to 5 mol% of a sulphonate group-containing compounds in which the sum of the individual mol percentages is 100; and (a2) a mixture of dihydroxy compounds consisting essentially of (a21) 15 to 99 mol% of a dihydroxy compound selected from the group consisting of C₂-C₆ alkane diols and C₅-C₁₀ cycloalkane diols; (a22) 85 to 0.2 mol% of an ether function-containing dihydroxy compound as in formula I HO-[(CH₂)_n-O]_m-H in which n is 2, 3 or 4 and m is a whole number from 2 to 250, or mixtures thereof, in which the molar ratio of (a1) to (a2) is in the range from 0.4:1 to 1.5:1 with the proviso that the polyether esters P1 have a molar weight (M_n) in the range from 5,000 to 80,000 g/mol, a viscosity index in the range from 30 to 450 g/ml (measured in o-dichlorobenzole/phenol (weight ratio 50/50) at a concentration of 0.5 wt.% polyether esters P1 at a temperature of 25 °C) and a melting point in the range from 50 to 200 °C, and with the further proviso that from 0.01 to 5 mol%, in relation to the molar quantity of the components (a1) used, of a compound D with at least three groups capable of ester formation are used to produce the polyether esters P1, and other biodegradable polymers and thermoplastic moulding compounds, process for their production and biodegradable mouldings, adhesives, foams and blends with starch obtainable from the polymers or moulding compounds of the invention.</p>				

(57) Zusammenfassung

Biologisch abbaubare Polyetherester P1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus (a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus 20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, 5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung, wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und (a2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus (a21) von 15 bis 99,8 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂-C₆-Alkandiolen und C₅-C₁₀-Cycloalkandiolen, (a22) von 85 bis 0,2 mol-% einer Etherfunktionen-enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I HO-[(CH₂)_n-O]_m-H, in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen, oder Mischungen davon, wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyetherester P1 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 bei einer Temperatur von 25 °C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200 °C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), einer Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyetherester P1 einsetzt, sowie weitere biologisch abbaubare Polymere und thermoplastische Formmassen, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Biologisch abbaubare Polymere, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung bioabbaubarer Formkörper

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft biologisch abbaubare Polyetherester P1, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

10

(a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

25 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,

15

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

20

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

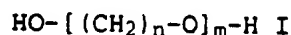
(a2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

25

(a21) von 15 bis 99,8 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_2 - C_8 -Alkandiole und C_5 - C_{10} -Cycloalkandiole,

30

(a22) von 85 bis 0,2 mol-% einer Etherfunktionen-enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I



35

in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen, oder Mischungen davon,

wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyetherester P1 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C aufweisen, und mit der weiteren Maßgabe, daß man von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), eine

40

45

Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyetherester P1 einsetzt.

Des weiteren betrifft die Erfindung Polymere und biologisch 5 abbaubare thermoplastische Formmassen gemäß Unteransprüche, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper sowie Klebstoffe, biologisch abbaubare Formkörper, Schäume und Blends mit Stärke, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren bzw. Formmassen.

10

Polymere, die biologisch abbaubar sind, d.h. die unter Umwelteinflüssen in einer angemessenen und nachweisbaren Zeitspanne zerfallen, sind seit einiger Zeit bekannt. Der Abbau erfolgt dabei in der Regel hydrolytisch und/oder oxidativ, zum überwiegenden 15 Teil jedoch durch die Einwirkung von Mikroorganismen wie Bakterien, Hefen, Pilzen und Algen. Y. Tokiwa und T. Suzuki (Nature, Bd. 270, S. 76-78, 1977) beschreiben den enzymatischen Abbau von aliphatischen Polyestern, beispielsweise auch Polyester auf der Basis von Bernsteinsäure und aliphatischer Diöle.

20

In der EP-A 565,235 werden aliphatische Copolyester, enthaltend [-NH-C(O)O-]-Gruppen ("Urethan-Einheiten"), beschrieben. Die Copolyester der EP-A 565,235 werden durch Umsetzung eines Präpolyesters - erhalten durch Umsetzung von im wesentlichen 25 Bernsteinsäure und eines aliphatischen Diols - mit einem Diisocyanat, bevorzugt Hexamethylendiisocyanat, erhalten. Die Umsetzung mit dem Diisocyanat ist gemäß der EP-A 565,235 erforderlich, da durch die Polykondensation alleine nur Polymere mit solchen Molekulargewichten erhalten werden, die keine befriedigenden mechanischen Eigenschaften aufweisen. Von entscheidendem Nachteil 30 ist die Verwendung von Bernsteinsäure oder deren Esterderivate zur Herstellung der Copolyester, weil Bernsteinsäure bzw. deren Derivate teuer und in nicht genügender Menge auf dem Markt verfügbar sind. Außerdem werden bei Verwendung von Bernsteinsäure 35 als einziger Säurekomponente die daraus hergestellten Polyester nur extrem langsam abgebaut.

Aus der WO 92/13020 sind Copolyetherester auf Basis überwiegend aromatischer Dicarbonsäuren, kurzkettiger Etherdiol-Segmenten wie 40 Diethylenglykol, langkettiger Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol (PEG) und aliphatischer Diöle bekannt, wobei mindestens 85 mol-% des Polyesterdiolrestes aus einem Terephthalsäurerest bestehen. Durch Modifikationen wie den Einbau von bis zu 2,5 Mol-% Metallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure kann die Hydrophilie des 45 Copolyesters gesteigert und die Kristallinität vermindert werden. Hierdurch soll gemäß der WO 92/13020 ein biologischer Abbau der Copolyester ermöglicht werden. Nachteilig an diesen Copolyestern

ist jedoch, daß ein biologischer Abbau durch Mikroorganismen nicht nachgewiesen wurde, sondern lediglich das Verhalten gegenüber Hydrolyse in kochendem Wasser durchgeführt wurde.

- 5 Nach Angaben von Y.Tokiwa und T.Suzuki (Nature, Bd. 270, 1977, S. 76-78 oder J. of Appl. Polymer Science, Bd. 26, S. 441-448, 1981) ist davon auszugehen, daß Polyester, die weitgehend aus aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aliphatischen Diolen aufgebaut sind, wie PET (Polyethylterephthalat) und PBT (Polybutylterephthalat), enzymatisch nicht abbaubar sind. Dies gilt
10 auch für Copolyester und Copolyetherester, die Blöcke, aufgebaut aus aromatischen Dicarbonsäureeinheiten und aliphatischen Diolen bzw. Etherdiolen, enthalten.
- 15 Witt et al. (Handout zu einem Poster auf dem International Workshop des Royal Institute of Technology, Stockholm, Schweden, vom 21.bis 23.04.94) beschreiben biologisch abbaubare Copolyester auf der Basis von 1,3-Propandiol, Terephthalsäureester und Adipin- oder Sebazinsäure. Nachteilig an diesen Copolyestern ist, daß da-
20 raus hergestellte Formkörper, insbesondere Folien, unzureichende mechanische Eigenschaften aufweisen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, biologisch, d.h. durch Mikroorganismen, abbaubare Polymere bereitzustellen, die
25 diese Nachteile nicht aufweisen. Insbesondere sollten die erfindungsgemäßen Polymere aus bekannten und preiswerten Monomerbausteinen herstellbar und wasserunlöslich sein. Des weiteren sollte es möglich sein, durch spezifische Modifikationen wie Kettenverlängerung, Einbau von hydrophilen Gruppen und verzwei-
30 gend wirkenden Gruppen, maßgeschneiderte Produkte für die gewünschten erfindungsgemäßen Anwendungen zu erhalten. Dabei sollte der biologische Abbau durch Mikroorganismen nicht auf Kosten der mechanischen Eigenschaften erreicht werden, um die Zahl der Anwendungsgebiete nicht einzuschränken.

- 35 Demgemäß wurden die eingangs definierten Polymere und thermoplastischen Formmassen gefunden.

- Des weiteren wurden Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwen-
40 dung zur Herstellung biologisch abbaubarer Formkörper und Klebstoffe sowie biologisch abbaubare Formkörper und Klebstoffe, erhältlich aus den erfindungsgemäßen Polymeren und Formmassen, gefunden.

- 45 Die erfindungsgemäßen Polyetherester P1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders bevorzugt von 8000 bis

35000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200, vorzugsweise von 60 bis 160°C.

Die Polyetherester P1 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

10

(a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

15

20 bis 95, vorzugsweise von 30 bis 80, besonders bevorzugt von 40 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C₁-C₆-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Diisobutyl-, Dipentyl- und Dihexyladipat, oder deren Mischungen, bevorzugt Adipinsäure und Dimethyladipat, oder Mischungen davon,

20

5 bis 80, vorzugsweise 20 bis 70, besonders bevorzugt von 30 bis 60 mol-%, Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon, insbesondere die Di-C₁-C₆-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, Dibutyl-, Dipentyl- oder Dihexylterephthalat, oder deren Mischungen, bevorzugt Terephthalsäure und Dimethylterephthalat, oder Mischungen davon, und

25

0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

30

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und

35

(a2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus

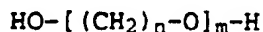
40

(a21) von 15 bis 99,8, vorzugsweise von 60 bis 99,5, besonders bevorzugt von 70 bis 99,5 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂-C₆-Alkandiolen und C₅-C₁₀- Cycloalkandiolen,

45

(a22) von 85 bis 0,2, vorzugsweise von 0,5 bis 40, besonders bevorzugt von 0,5 bis 30 mol-% einer Etherfunktionen-enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I

5



I

in der n für 2, 3 oder 4, vorzugsweise zwei und drei, besonders bevorzugt zwei, und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250, vorzugsweise von zwei bis 100 stehen, oder Mischungen davon,

wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1, vorzugsweise von 0,6:1 bis 1,25:1 wählt, zur Reaktion bringt.

10

Als sulfonatgruppenhaltige Verbindung setzt man üblicherweise ein Alkali- oder Erdalkalimetallsalz einer sulfonatgruppenhaltigen Dicarbonsäure oder deren esterbildende Derivate ein, bevorzugt Alkalimetallsalze der 5-Sulphoisophthalsäure oder deren

15 Mischungen, besonders bevorzugt das Natriumsalz.

Als Dihydroxyverbindungen (a21) setzt man erfindungsgemäß eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂-C₆-Alkandiolen und C₅-C₁₀-Cycloalkandiolen, wie Ethylenglykol, 1,2-,

20 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol oder 1,6-Hexandiol, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol, besonders bevorzugt Ethylenglykol und 1,4-Butandiol, sowie Mischungen daraus, ein.

25

Als Dihydroxyverbindungen (a22) setzt man bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polytetrahydrofuran (Poly-THF), besonders bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol und Polyethylenglykol, ein, wo-

30 bei man auch Mischungen davon oder Verbindungen, die unterschiedliche n's aufweisen (siehe Formel I), beispielsweise Polyethylenglykol, das Propyleneinheiten (n = 3) enthält, beispielsweise erhältlich durch Polymerisation nach an sich bekannten Methoden von zuerst Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid, besonders

35 bevorzugt ein Polymer auf Basis von Polyethylenglykol, mit unterschiedlichen n's, wobei Einheiten gebildet aus Ethylenoxid überwiegen, einsetzen kann. Das Molekulargewicht (M_n) des Polyethylenglykols wählt man in der Regel im Bereich von 250 bis 8000, bevorzugt von 600 bis 3000 g/mol.

40

Erfindungsgemäß verwendet man von 0 bis 5, vorzugsweise von 0,01 bis 4 mol-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 4 mol-%, bezogen auf die Komponente (a1), mindestens eine Verbindung D mit mindestens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen.

45

Die Verbindungen D enthalten bevorzugt drei bis zehn funktionelle Gruppen, welche zur Ausbildung von Esterbindungen fähig sind. Besonders bevorzugte Verbindungen D haben drei bis sechs funktionelle Gruppen dieser Art im Molekül, insbesondere drei bis sechs Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen. Beispielhaft seien genannt:

- Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure;
- Trimethylolpropan, Trimethylolethan;
- 10 Pentaerythrit;
- Polyethertrirole;
- Glycerin;
- Trimesinsäure;
- Trimellitsäure, -anhydrid;
- 15 Pyromellitsäure, -dianhydrid und
- Hydroxyisophthalsäure.

Beim Einsatz von Verbindungen D, die einen Siedepunkt unterhalb von 200°C aufweisen, kann bei der Herstellung der Polyester P1 ein Anteil vor der Reaktion aus dem Polykondensationsgemisch abdestillieren. Es ist daher bevorzugt, diese Verbindungen in einer frühen Verfahrensstufe wie der Umesterungs- bzw. Veresterungsstufe zuzusetzen, um diese Komplikation zu vermeiden und um die größtmögliche Regelmäßigkeit ihrer Verteilung innerhalb des Polykondensats zu erzielen.

Im Falle höher als 200°C siedender Verbindungen D können diese auch in einer späteren Verfahrensstufe eingesetzt werden.

- 30 Durch Zusatz der Verbindung D kann beispielsweise die Schmelzviskosität in gewünschter Weise verändert, die Schlagzähigkeit erhöht und die Kristallinität der erfindungsgemäßen Polymere bzw. Formmassen herabgesetzt werden.
- 35 Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P1 ist grundsätzlich bekannt (Sorensen und Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1961, Seiten 111 bis 127; Encycl. of Polym. Science and Eng., Bd. 12, 2. Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 75 bis 117;
- 40 Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992, S. 15 bis 23 (Herstellung von Polyestern); WO 92/13020; EP-A 568,593; EP-A 565,235; EP-A 28,687), so daß sich nähere Angaben hierüber erübrigen.

So kann man beispielsweise die Umsetzung von Dimethylestern der Komponente (a1) mit der Komponente (a2) ("Umesterung") bei Temperaturen im Bereich von 160 bis 230°C in der Schmelze bei Atmosphärendruck vorteilhaft unter Inertgasatmosphäre durchführen.

5

Vorteilhaft wird bei der Herstellung des biologisch abbaubaren Polyetheresters P1 ein molarer Überschuß der Komponente (a2), bezogen auf die Komponente (a1), verwendet, beispielsweise bis zum 2 1/2fachen, bevorzugt bis zum 1,67fachen.

10

Üblicherweise erfolgt die Herstellung des biologisch abbaubaren Polyetheresters P1 unter Zugabe von geeigneten, an sich bekannten Katalysatoren wie Metallverbindungen auf der Basis folgender Elemente wie Ti, Ge, Zn, Fe, Mn, Co, Zr, V, Ir, La, Ce, Li, und Ca,

15 bevorzugt metallorganische Verbindungen auf der Basis dieser Metalle wie Salze organischer Säuren, Alkoxide, Acetylacetonate und ähnliches, insbesondere bevorzugt auf Basis von Zink, Zinn und Titan.

20 Bei Verwendung von Dicarbonsäuren oder deren Anhydride als Komponente (a1) kann deren Veresterung mit Komponente (a2) vor, gleichzeitig oder nach der Umesterung stattfinden. Beispielsweise kann das in der DE-A 23 26 026 beschriebene Verfahren zur Herstellung modifizierter Polyalkylenterephthalate verwendet werden.

25

Nach der Umsetzung der Komponenten (a1) und (a2) wird in der Regel unter vermindertem Druck oder in einem Inertgasstrom, beispielsweise aus Stickstoff, bei weiterem Erhitzen auf eine Temperatur im Bereich von 180 bis 260°C die Polykondensation bis

30 zum gewünschten Molekulargewicht durchgeführt.

Um unerwünschte Abbau- und/oder Nebenreaktionen zu vermeiden, kann man in dieser Verfahrensstufe gewünschtenfalls auch Stabilisatoren (siehe EP-A 21042 und US-A 4,321,341) zusetzen. Solche

35 Stabilisatoren sind beispielsweise die in der EP-A 13 461, US 4,328,049 oder in B. Fortunato et al., Polymer Vol. 35, Nr. 18, S. 4006 bis 4010, 1994, Butterworth-Heinemann Ltd., beschriebene Phosphor-Verbindungen. Diese können zum Teil auch als Deaktivatoren der oben beschriebenen Katalysatoren wirken. Beispielhaft

40 seien genannt: Organophosphite, phosphonige Säure und phosphorige Säure. Als Verbindungen, die nur als Stabilisatoren wirken seien beispielhaft genannt: Trialkylphosphite, Triphenylphosphit, Trialkylphosphate, Triphenylphosphat und Tocopherol (beispielsweise als Uvinul^R 2003AO (BASF) erhältlich).

45

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Copolymere, beispielsweise im Verpackungsbereich z.B. für Nahrungsmittel, ist es in der Regel wünschenswert, den Gehalt an eingesetztem Katalysator so gering als möglich zu wählen sowie 5 keine toxischen Verbindungen einzusetzen. Im Gegensatz zu anderen Schwermetallen wie Blei, Zinn, Antimon, Cadmium, Chrom etc. sind Titan- und Zinkverbindungen in der Regel nicht toxisch ("Sax Toxic Substance Data Book", Shizuo Fujiyama, Maruzen, K.K., 360 S. (zitiert in EP-A 565,235), siehe auch Römpp Chemie Lexikon Bd. 6, 10 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1992, S. 4626 bis 4633 und 5136 bis 5143). Beispielfhaft seien genannt: Dibutoxydiacetoacetytitan, Tetrabutylorthotitanat und Zink(II)-acetat.

Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu biologisch abbaubaren 15 Polyetherester P1 liegt üblicherweise im Bereich von 0,01:100 bis 3:100, vorzugsweise von 0,05:100 bis 2:100, wobei bei hochaktiven Titanverbindungen auch kleinere Mengen eingesetzt werden können wie 0,0001:100.

20 Der Katalysator kann gleich zu Beginn der Reaktion, unmittelbar kurz vor der Abtrennung des überschüssigen Diols oder gewünschtenfalls auch in mehreren Portionen verteilt während der Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P1 eingesetzt werden. Gewünschtenfalls können auch verschiedene 25 Katalysatoren oder auch Gemische davon eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyetherester P2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000, vorzugsweise von 6000 bis 45000, besonders 30 vorzugsweise von 10000 bis 40000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 35 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C aufweisen.

Die biologisch abbaubaren Polyetherester P2 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

40

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20 bis 95, bevorzugt von 25 bis 80, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Adipinsäure oder esterbildende 45 Derivate davon oder Mischungen davon,

9

5 bis 80, bevorzugt von 20 bis 75, besonders bevorzugt von 30 bis 70 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

5 0 bis 5, bevorzugt von 0 bis 3, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

10

(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen (a2),

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,25:1, vorzugsweise von 0,6:1 bis 1,25:1 wählt,

15

(b3) von 0,01 bis 100, vorzugsweise von 0,1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und

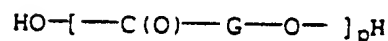
20

(b4) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4, besonders bevorzugt von 0,01 bis 3,5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1), Verbindung D,

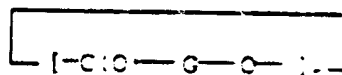
25

wobei die Hydroxycarbonsäure B1 definiert ist durch die Formeln IIa oder IIb

30



IIa



IIb

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500, vorzugsweise von 1 bis 1000 und r 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 und 2, bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_k-$, wobei k eine ganze Zahl von 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1 und 5, bedeutet, $-\text{C(R)H}-$ und $-\text{C(R)HCH}_2-$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht.

40

Die Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P2 erfolgt zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyetherester P1, wobei die Zugabe der Hydroxycarbonsäure B1 sowohl zu Anfang der Umsetzung als auch nach der Veresterungs- bzw. Umesterungsstufe 45 erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man der Hydroxycarbonsäure B1 ein wie Glycolsäure, D-, L-, D,L-Milchsäure, 6-Hydroxyhexansäure, deren cyclische Derivate wie Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), D-, L-Dilactid (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), p-Hydroxybenzoesäure sowie Oligomere und Polymere wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure, Polylactid (beispielsweise als EcoPLA® (Fa. Cargill) erhältlich) sowie eine Mischung aus 3-Polyhydroxybuttersäure und Polyhydroxyvaleriansäure (beispielsweise unter dem Namen Biopol® von Zeneca erhältlich), besonders bevorzugt für die Herstellung von Polyetherester P2 die niedermolekularen und cyclischen Derivate davon.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyetherester Q1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 100000, vorzugsweise von 8000 bis 80000, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die Polyetherester Q1 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

- 25 (c1) Polyetherester P1,
- (c2) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1 und
- 30 (c3) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

Die Umsetzung der Polyetherester P1 mit der Hydroxycarbonsäure B1 35 gewünschtenfalls in Gegenwart der Verbindung D erfolgt vorzugsweise in der Schmelze bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 260°C unter Inertgasatmosphäre, gewünschtenfalls auch unter vermindertem Druck. Man kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, beispielsweise in Rührkesseln oder (Reaktions-)Extrudern, arbeiten.

Die Umsetzung kann gewünschtenfalls durch Zugabe an sich bekannter Umesterungskatalysatoren (siehe die weiter oben bei der Herstellung der Polyetherester P1 beschriebenen) beschleunigt werden. 45

11

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft Polyetherester Q1 mit Blockstrukturen gebildet aus den Komponenten P1 und B1: bei Verwendung cyclischer Derivate von B1 (Verbindungen IIb) können bei der Umsetzung mit dem biologisch abbaubaren Polyetherester P1 5 durch eine sogenannte "ringöffnende Polymerisation", ausgelöst durch die Endgruppen von P1, in an sich bekannter Weise Polyetherester Q1 mit Blockstrukturen erhalten werden (zur "ringöffnenden Polymerisation" siehe Encycl. of Polym. Science and Eng. Bd. 12, 2.Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 1 bis 75, insbesondere 10 S. 36 bis 41). Die Reaktion kann man gewünschtenfalls unter Zusatz üblicher Katalysatoren wie den bereits weiter oben beschriebenen Umesterungskatalysatoren durchführen, insbesondere bevorzugt ist Zinn-octanoat (siehe auch Encycl. of Polym. Science and Eng. Bd. 12, 2.Ed., John Wiley & Sons, 1988, S. 1 bis 75, insbesondere 15 besondere S.36 bis 41).

Bei Verwendung von Komponenten B1 mit höheren Molekulargewichten, beispielsweise mit einem p von größer als 10 (zehn), können durch Umsetzung mit den Polyetherestern P1 in Rührkesseln oder Extrudern, die gewünschten Blockstrukturen durch die Wahl der 20 Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit, Zusatz von Umesterungskatalysatoren wie den oben genannten erhalten werden. So ist aus J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986 sowie aus Makromol. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970 bekannt, daß bei der Umsetzung von Polyetherestern 25 in der Schmelze aus einem Blend durch Umesterungsreaktionen zunächst Blockcopolymere und dann statistische Copolymere erhalten werden können.

30 Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polyetherester Q1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n im Bereich von 6000 bis 80000, vorzugsweise von 8000 bis 50000, besonders bevorzugt von 10000 bis 40000 g/mol, durch eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei 35 einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q2 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 60 bis 160°C.

40 Die Polyetherester Q2 erhält man erfindungsgemäß, indem man eine Mischung zur

Reaktion bringt, bestehend im wesentlichen aus

45 (d1) von 95 bis 99,9, vorzugsweise von 96 bis 99,8, besonders bevorzugt von 97 bis 99,65 Gew.-% Polyetherester P1,

12

- (d2) von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,35 bis 3 Gew.-% eines Diisocyanats C1 und
- (d3) von 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.

Als Diisocyanat C1 kann man nach bisherigen Beobachtungen alle üblichen und kommerziell erhältlichen Diisocyanate einsetzen. Bevorzugt setzt man ein Diisocyanat ein, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-diisocyanat, 4,4'-, und 2,4'- Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Xylylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und Methylen-bis(4-isocyanatocyclohexan), besonders bevorzugt Hexamethylen-diisocyanat.

Prinzipiell kann man auch trifunktionelle Isocyanat-Verbindungen, die Isocyanurat- und/oder Biuretgruppen mit einer Funktionalität nicht kleiner als drei enthalten können, einsetzen oder die Diisocyanat-Verbindungen C1 partiell durch Tri- oder Polyisocyanate ersetzen.

Die Umsetzung der Polyetherester P1 mit dem Diisocyanat C1 erfolgt vorzugsweise in der Schmelze, wobei darauf zu achten ist, daß möglichst keine Nebenreaktionen auftreten, die zu einer Vernetzung oder Gelbildung führen können. In einer besonderen Ausführungsform führt man die Reaktion üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 130 bis 240, vorzugsweise von 140 bis 220°C durch, wobei die Zugabe des Diisocyanats vorteilhaft in mehreren Portionen oder kontinuierlich erfolgt.

Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung der Polyetheresters P1 mit dem Diisocyanat C1 auch in Gegenwart von gängigen inerten Lösungsmitteln wie Toluol, Methylethylketon oder Dimethylformamid ("DMF") oder deren Mischungen durchführen, wobei man die Reaktionstemperatur in der Regel im Bereich von 80 bis 200, vorzugsweise von 90 bis 150°C wählt.

Die Umsetzung mit dem Diisocyanat C1 kann diskontinuierlich oder kontinuierlich beispielsweise in Rührkesseln, Reaktionsextrudern oder über Mischköpfe durchgeführt werden.

Man kann bei der Umsetzung der Polyetherester P1 mit den Diisocyanaten C1 auch gängige Katalysatoren einsetzen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind (beispielsweise die in der EP-A 534,295 beschriebenen) oder die bei der Herstellung von den Polyetherestern P1 und Q1 einsetzbar sind bzw. eingesetzt wurden und, falls man bei der Herstellung von Polyetherester Q2 so verfährt,

13

daß man die Polyetherester P1 nicht isoliert, nun weiterbenutzt werden können.

- Beispielhaft seien genannt: tert. Amine wie Triethylamin,
- 5 Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, Diazabicyclo-[2.2.2]-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titanverbindungen, Eisenverbindungen, Zinnverbindungen, z.B. Dibutoxydiacetoacetoxytitan, Tetrabutylorthotitanat, Zinndiacetat, -dioctoat, -dilaurat
- 10 oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche, wobei wiederum darauf zu achten ist, daß möglichst keine toxischen Verbindungen eingesetzt werden sollten.
- 15 Obwohl das theoretische Optimum für die Reaktion von P1 mit Diisocyanaten C1 bei einem Molverhältnis der Isocyanat-Funktion zu P1-Endgruppe (bevorzugt sind Polyetherester P1 mit überwiegend Hydroxy-Endgruppen) von 1:1 liegt, kann die Umsetzung ohne technische Probleme auch bei Molverhältnissen von 1:3 bis 1,5:1
- 20 durchgeführt werden. Bei Molverhältnissen von >1:1 kann gewünschtenfalls während der Umsetzung oder auch nach der Umsetzung die Zugabe eines Kettenverlängerungsmittels, ausgewählt aus den Komponenten (a2), bevorzugt ein C₂-C₆-Diol, erfolgen.
- 25 Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T1 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000, vorzugsweise von 11000 bis 50000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlor-
- 30 benzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25 °C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.
- 35 Die biologisch abbaubaren Polymere T1 erhält man erfindungsgemäß, indem man einen Polyetherester Q1 gemäß Anspruch 3 mit
- (e1) 0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester
- 40 Q1, Diisocyanat C1 sowie mit
- (e2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 sowie Polyetherester Q1, Verbindung D zur Reaktion bringt.

Auf diese Weise wird üblicherweise eine Kettenverlängerung erreicht, wobei die erhaltenen Polymerketten vorzugsweise eine Blockstruktur aufweisen.

- 5 Die Umsetzung erfolgt in der Regel analog zur Herstellung der Polyetherester Q2.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T2 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000
10 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000, besonders bevorzugt von 11000 bis 50000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25 °C) und
15 einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T2 erhält man erfindungsgemäß durch Umsetzung des Polyetheresters Q2 mit

- 20 (f1) 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester Q2, der Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit
- 25 (f2) 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyetherester Q2 über den Polyetherester P1, Verbindung D,
- 30 wobei man zweckmäßig analog zur Umsetzung von Polyetherester P1 mit Hydroxycarbonsäure B1 zu Polyetherester Q1 verfährt.

Die erfindungsgemäßen biologisch abbaubaren Polymere T3 sind charakterisiert durch ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000
35 bis 100000, vorzugsweise von 11000 bis 80000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450, vorzugsweise von 50 bis 400 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von
40 50 bis 235, vorzugsweise von 60 bis 235°C.

Die biologisch abbaubaren Polymere T3 erhält man erfindungsgemäß, indem man (g1) Polyetherester P2, oder (g2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetherester P1 und 0,01 bis 50, vorzugsweise von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder (g3) einer Mischung, bestehend im

15

wesentlichen aus Polyetherestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen, mit

0,1 bis 5, vorzugsweise von 0,2 bis 4, besonders bevorzugt von 5 0,3 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetherester, Diisocyanat C1 sowie

mit 0 bis 5, vorzugsweise von 0 bis 4 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (a1), die zur Herstellung der
10 eingesetzten Polyetherester (g1) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt, wobei man die Umsetzungen zweckmäßig analog zur Herstellung der Polyetherester Q2 aus den Polyetherestern P1 und den Diisocyanaten C1 vornimmt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man Polyetherester P2 ein, deren wiederkehrende Einheiten statistisch im Molekül verteilt sind.

Man kann jedoch auch Polyetherester P2 einsetzen, deren Polymer-
20 ketten Blockstrukturen aufweisen. Solche Polyetherester P2 sind im allgemeinen zugänglich durch entsprechende Wahl, insbesondere des Molekulargewichts, der Hydroxycarbonsäure B1. So erfolgt nach bisherigen Beobachtungen im allgemeinen bei Verwendung einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure B1, insbesondere mit einem p
25 von größer als 10, nur eine unvollständige Umesterung, beispielsweise auch in Gegenwart der oben beschriebenen Deaktivatoren (siehe J. of Appl. Polym. Sc. Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986, und Makrom. Chemie, Vol. 136, S. 311 bis 313, 1970). Gewünschtenfalls kann man die Umsetzung auch in Lösung mit
30 den bei der Herstellung der Polymeren T1 aus den Polyetherestern Q1 und den Diisocyanaten C1 genannten Lösungsmitteln durchführen.

Die biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 erhält man erfindungsgemäß, indem man in an sich bekannter Weise, bevor-
35 zugt unter Zusatz üblicher Additive wie Stabilisatoren, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllstoffen etc. (siehe J. of Appl. Polym. Sc., Vol. 32, S. 6191 bis 6207, John Wiley & Sons, 1986; WO 92/0441; EP 515,203; Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag München, 1992, S. 24 bis 28)

40

(h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyetherester Q2 gemäß Anspruch 4 mit

(h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1 mischt.

45

16

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man hochmolekulare Hydroxycarbonsäuren B1 wie Polycaprolacton oder Polylactid (z.B. EcoPLA®) oder Polyglykolid oder Polyhydroxyalkanoate wie 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure sowie deren Mischungen (z.B. Biopol®), mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 150000, vorzugsweise von 10000 bis 100000 g/mol ein.

Aus WO 92/0441 und EP-A 515,203 ist es bekannt, daß hochmolekulares Polylactid ohne Zusätze von Weichmachern für die meisten Anwendungen zu spröde ist. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man ein Blend ausgehend von 0,5 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% Polyetherester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyetherester Q2 gemäß Anspruch 4 und

15

99,5 bis 80, vorzugsweise von 99,5 bis 90 Gew.-% Polylactid herstellen, das eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, beispielsweise eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, gegenüber reinem Polylactid aufweist.

20

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft ein Blend, erhältlich durch Mischen

von 99,5 bis 40, vorzugsweise von 99,5 bis 60 Gew.-% Polyetherester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyetherester Q2 gemäß Anspruch 4 und

von 0,5 bis 60, vorzugsweise von 0,5 bis 40 Gew.-% einer hochmolekularen Hydroxycarbonsäure B1, besonders bevorzugt Polylactid (z.B. EcoPLA®), Polyglykolid, 3-Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxyvaleriansäure sowie deren Mischungen (z.B. Biopol®), und Polycaprolacton. Solche Blends können vollständig biologisch abgebaut werden und weisen nach den bisherigen Beobachtungen sehr gute mechanische Eigenschaften auf.

35

Nach bisherigen Beobachtungen erhält man die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen T4 bevorzugt dadurch, daß man kurze Mischzeiten einhält, beispielsweise bei einer Durchführung des Mischens in einem Extruder. Durch Wahl der Mischparameter, insbesondere der Mischzeit und gewünschtenfalls der Verwendung von Deaktivatoren, sind auch Formmassen zugänglich, die überwiegend Blendstrukturen aufweisen, d.h., daß der Mischvorgang so gesteuert werden kann, daß zumindest teilweise auch Umesterungsreaktionen stattfinden können.

45

17

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30 Mol-% der Adipinsäure, oder ihrer esterbildende Derivate oder deren Mischungen, durch mindestens eine andere aliphatische C₄-C₁₀- oder cycloaliphatische C₅-C₁₀-Dicarbonsäure oder Dimerfettsäure wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebazinsäure oder ein Esterderivat wie deren Di-C₁-C₆-alkylester oder deren Anhydride wie Bernsteinsäureanhydrid, oder deren Mischungen, ersetzen, bevorzugt Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Sebacinsäure, Dimerfettsäure und Di-C₁-C₆-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexylester davon, insbesondere Dimethylbernsteinsäureester.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform betrifft den Einsatz als Komponente (a1) die in der EP-A 7445 beschriebene Mischung aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure sowie deren C₁-C₆-Alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexylester, insbesondere deren Dimethylester und Diisobutylester.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 40 Mol-% der Terephthalsäure oder ihrer esterbildende Derivate, oder deren Mischungen durch mindestens eine andere aromatische Dicarbonsäure wie Isophthalsäure, Phthalsäure oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, bevorzugt Isophthalsäure, oder ein Esterderivat wie einen Di-C₁-C₆-alkylester wie Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Propyl-, Diisobutyl-, Di-n-pentyl-, Dineopentyl-, Di-n-hexylester, insbesondere einen Dimethylester, oder deren Mischungen, ersetzen.

30

Allgemein sei angemerkt, daß man die unterschiedlichen erfindungsgemäßen Polymere wie üblich aufarbeiten kann, indem man die Polymere isoliert, oder, insbesondere, wenn man die Polyetherester P1, P2, Q1 und Q2 weiter umsetzen möchte, indem man die Polymere nicht isoliert, sondern gleich weiterverarbeitet.

Die erfindungsgemäßen Polymere kann man durch Walzen, Streichen, Spritzen oder Gießen auf Beschichtungsunterlagen aufbringen. Bevorzugte Beschichtungsunterlagen sind solche, die kompostierbar sind oder verrotten wie Formkörper aus Papier, Cellulose oder Stärke.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden, die kompostierbar sind. Als Formkörper seien beispielhaft genannt: Wegwerfgegenstände wie Geschirr, Besteck, Müllsäcke, Folien für die Landwirtschaft zur

Ernteverfrühung, Verpackungsfolien und Gefäße für die Anzucht von Pflanzen.

Des weiteren kann man die erfindungsgemäßen Polymere in an sich
5 bekannter Weise zu Fäden verspinnen. Die Fäden kann man
gewünschtenfalls nach üblichen Methoden verstrecken, streckzwir-
nen, streckspulen, streckschären, streckschlichten und strecktex-
turieren. Die Verstreckung zu sogenanntem Glattgarn kann dabei in
ein und demselben Arbeitsgang (fully drawn yarn oder fully orien-
10 ted yarn), oder in einem getrennten Arbeitsgang erfolgen. Das
Streckschären, Streckschlichten und die Strecktexturierung führt
man im allgemeinen in einem vom Spinnen getrennten Arbeitsgang
durch. Die Fäden kann man in an sich bekannter Weise zu Fasern
weiterverarbeiten. Aus den Fasern sind dann Flächengebilde durch
15 Weben, Wirken oder Stricken zugänglich.

Die oben beschriebenen Formkörper, Beschichtungsmittel und Fäden
etc. können gewünschtenfalls auch Füllstoffe enthalten, die man
während des Polymerisationsvorganges in irgendeiner Stufe oder
20 nachträglich, beispielsweise in eine Schmelze der erfindungs-
gemäßen Polymere einarbeiten kann.

Bezogen auf die erfindungsgemäßen Polymere kann von 0 bis 80
Gew.-% Füllstoffe zusetzen. Geeignete Füllstoffe sind beispiels-
25 weise Ruß, Stärke, Ligninpulver, Cellulosefasern, Naturfasern wie
Sisal und Hanf, Eisenoxide, Tonmineralien, Erze, Calciumcarbonat,
Calciumsulfat, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Füllstoffe kön-
nen zum Teil auch Stabilisatoren wie Tocopherol (Vitamin E), or-
ganische Phosphorverbindungen, Mono-, Di- und Polyphenole, Hydro-
30 chinone, Diarylamine, Thioether, UV-Stabilisatoren, Nukleierungs-
mittel wie Talkum sowie Gleit- und Formtrennmittel auf Basis von
Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, höheren Carbonsäuren, Metall-
salzen höherer Carbonsäuren wie Calcium- und Zinkstearat, und
Montanwachsen enthalten. Solche Stabilisatoren etc. sind in
35 Kunststoff-Handbuch, Bd. 3/1, Carl Hanser Verlag, München, 1992,
S. 24 bis 28 ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymere können außerdem durch den Zusatz
von organischen oder anorganischen Farbstoffen beliebig einge-
40 färbt werden. Die Farbstoffe können im weitesten Sinne auch als
Füllstoff angesehen werden.

Ein besonderes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Polymere
betrifft die Verwendung als kompostierbare Folie oder einer kom-
45 postierbaren Beschichtung als Außenlage von Windeln. Die Außen-
lage der Windeln verhindert wirksam den Durchtritt von Flüssig-
keiten, die im Innern der Windel vom Fluff und Superabsorbieren,

bevorzugt von bioabbaubaren Superabsorbentien, beispielsweise auf Basis von vernetzter Polyacrylsäure oder vernetztem Polyacrylamid, absorbiert werden. Als Innenlage der Windel kann man ein Faservlies aus einem Cellulosematerial verwenden. Die Außenlage
5 der beschriebenen Windeln ist biologisch abbaubar und damit kompostierbar. Sie zerfällt beim Kompostieren, so daß die gesamte Windel verrottet, während mit einer Außenlage aus beispielsweise Polyethylen versehene Windeln nicht ohne vorherige Zerkleinerung oder aufwendige Abtrennung der Polyethylenfolie kompostiert werden können.
10

Eine weitere bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Klebstoffen in an sich bekannter Weise (siehe beispielsweise Encycl. of Polym. Sc.
15 and Eng. Vol.1, "Adhesive Compositions", S. 547 bis 577). Analog zur Lehre der EP-A 21042 kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch mit geeigneten klebrigmachenden thermoplastischen Harzen, bevorzugt Naturharzen, nach dort beschriebenen Methoden verarbeiten. Analog zur Lehre der
20 DE-A 4,234,305 kann man die erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen auch zu lösungsmittelfreien Klebstoffsystemen wie Hot-melt-Folien weiterverarbeiten.

Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet betrifft die Herstellung vollständig abbaubarer Blends mit Stärkemischungen (bevorzugt mit thermoplastischer Stärke wie in der WO 90/05161 beschrieben) analog zu dem in der DE-A 42 37 535 beschriebenen Verfahren. Die erfindungsgemäßen Polymere kann man dabei sowohl als Granulat als auch als Polymerschmelze mit Stärkemischungen
30 abmischen, wobei das Abmischen als Polymerschmelze bevorzugt ist, da sich hierbei ein Verfahrensschritt (Granulierung) einsparen läßt (Direktkonfektionierung). Die erfindungsgemäßen Polymere und thermoplastischen Formmassen lassen sich nach bisherigen Beobachtungen auf Grund ihrer hydrophoben Natur, ihren mechanischen Eigenschaften, ihrer vollständigen Bioabbaubarkeit, ihrer guten Verträglichkeit mit thermoplastischer Stärke und nicht zuletzt wegen ihrer günstigen Rohstoffbasis vorteilhaft als synthetische Blendkomponente einsetzen.
35

Weitere Anwendungsgebiete betreffen beispielsweise die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in landwirtschaftlichem Mulch, Verpackungsmaterial für Saatgut und Nährstoffe, Substrat in Klebefolien, Babyhöschen, Taschen, Bettücher, Flaschen, Kartons, Staubbeutel, Etiketten, Kissenbezüge, Schutzkleidung, Hygienear-
45 tikel, Taschentücher, Spielzeug und Wischer.

Eine weitere Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere und Formmassen betrifft die Herstellung von Schäumen, wobei man im allgemeinen nach an sich bekannten Methoden vorgeht (siehe EP-A 372,846; Handbook of Polymeric foams and Foam Technology, Hanser Publisher, München, 1991, S. 375 bis 408). Üblicherweise wird dabei das erfindungsgemäße Polymere bzw. Formmasse zunächst aufgeschmolzen, gewünschtenfalls unter Zugabe von bis zu 5 Gew.-% Verbindung D, bevorzugt Pyromellitsäuredianhydrid und Trimellitsäureanhydrid, dann mit einem Treibmittel versetzt und die so erhaltene Mischung durch Extrusion vermindertem Druck ausgesetzt, wobei die Schäumung entsteht.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Polymere gegenüber bekannten bioabbaubaren Polymeren liegen in einer günstigen Rohstoffbasis mit gut verfügbaren Ausgangsstoffen wie Adipinsäure, Terephthalsäure und gängigen Diolen, in interessanten mechanischen Eigenschaften durch Kombination von "harten" (durch die aromatischen Dicarbonsäuren wie beispielsweise Terephthalsäure) und "weichen" (durch die aliphatischen Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Adipinsäure) Segmenten in der Polymerkette und der Variation der Anwendungen durch einfache Modifizierungen, in einem guten Abbauverhalten durch Mikroorganismen, besonders im Kompost und im Boden, und in einer gewissen Resistenz gegenüber Mikroorganismen in wäßrigen Systemen bei Raumtemperatur, was für viele Anwendungsbe- reiche besonders vorteilhaft ist. Durch den statistischen Einbau der aromatischen Dicarbonsäuren der Komponenten (a1) in verschiedenen Polymeren wird der biologische Angriff ermöglicht und damit die gewünschte biologische Abbaubarkeit erreicht.

Besonders vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Polymere ist, daß durch maßgeschneiderte Rezepturen sowohl biologisches Abbauverhalten und mechanische Eigenschaften für den jeweiligen Anwendungszweck optimiert werden können.

Des weiteren können je nach Herstellverfahren vorteilhaft Polymere mit überwiegend statistisch verteilten Monomerbausteinen, Polymere mit überwiegend Blockstrukturen sowie Polymere mit überwiegend Blendstruktur oder Blends erhalten werden.

Beispiele

Enzym-Test

- 5 Die Polymere wurden in einer Mühle mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis gekühlt und fein gemahlen (je größer die Oberfläche des Mahlguts, desto schneller der enzymatische Abbau). Zur eigentlichen Durchführung des Enzym-Tests wurden 30 mg fein gemahlenes Polymerpulver und 2 ml einer 20 mmol wäßrigen K_2HPO_4 /
- 10 KH_2PO_4 -Pufferlösung (PH-Wert: 7,0) in ein Eppendorfreagenzgefäß (2 ml) gegeben und 3 h bei 37°C auf einem Schwenker equilibriert. Anschließend wurden 100 units Lipase aus entweder *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar* oder *Pseudomonas pl.* zugesetzt und 16 h bei 37°C unter Rühren (250 rpm) auf dem Schwenker inkubiert. Danach
- 15 wurde die Reaktionsmischung durch eine Millipore®-Membran (0,45 µm) filtriert und der DOC (dissolved organic carbon) des Filtrats gemessen. Analog dazu wurden je eine DOC-Messung nur mit Puffer und Enzym (als Enzymkontrolle) und eine nur mit Puffer und Probe (als Blindwert) durchgeführt.
- 20 Die ermittelten Δ DOC-Werte (DOC (Probe + Enzym) - DOC (Enzymkontrolle) - DOC (Blindwert)) können als Maß für die enzymatische Abbaubarkeit der Proben angesehen werden. Sie sind jeweils im Vergleich zu einer Messung mit Pulver von Polycaprolacton® Tone
- 25 P 787 (Union Carbide) dargestellt. Bei der Bewertung ist darauf zu achten, daß es sich bei den Δ DOC-Werten nicht um absolut quantifizierbare Daten handelt (Auf den Zusammenhang zwischen Oberfläche des Mahlguts und der Schnelligkeit des enzymatischen, Abbaus wurde weiter oben schon hingewiesen. Des weiteren können
- 30 auch die Enzymaktivitäten schwanken).

Die Bestimmungen der Hydroxyl-Zahl (OH-Zahl) und Säure-Zahl (SZ) erfolgten nach folgenden Methoden:

- 35 (a) Bestimmung der scheinbaren Hydroxyl-Zahl
Zu ca. 1 bis 2 g exakt eingewogener Prüfsubstanz wurden 10 ml Toluol und 9,8 ml Acetylierungsreagenz (s.u.) gegeben und 1 h bei 95°C unter Rühren erhitzt. Danach wurden 5 ml dest. Wasser zugeführt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50
- 40 ml Tetrahydrofuran (THF) zugesetzt und mit ethanolischer KOH-Maßlösung gegen Wendepunkt potentiographisch titriert.
- Der Versuch wurde ohne Prüfsubstanz wiederholt (Blindprobe).
- 45 Die scheinbare OH-Zahl wurde dann aufgrund folgender Formel ermittelt:

scheinb. OH-Zahl $c \cdot t \cdot 56,1 \cdot (V_2 - V_1) / m$ (in mg KOH/g)
 wobei c = Stoffmengenkonzentration der ethanol. KOH-Maßlösung
 in mol/l,

- 5 t = Titer der ethanol. KOH-Maßlösung
 m = Einwaage in mg der Prüfsubstanz
 V_1 = Verbrauch der Maßlösung mit Prüfsubstanz in ml
 V_2 = Verbrauch der Maßlösung ohne Prüfsubstanz in ml

bedeuten.

10

Verwendete Reagenzien:

ethanol. KOH-Maßlösung, $c = 0,5$ mol/l, Titer 0,9933
 (Merck, Art.Nr. 1.09114)

- 15 Essigsäureanhydrid p.A. (Merck, Art.Nr. 42)
 Pyridin p.A. (Riedel de Haen, Art.-Nr 33638)
 Essigsäure p.A. (Merck, Art.Nr. 1.00063)
 Acetylierungsreagenz: 810 ml Pyridin, 100 ml
 Essigsäureanhydrid und 9 ml
 Essigsäure

- 20 Wasser, deionisiert
 THF und Toluol

(b) Bestimmung der Säurezahl (SZ)

- 25 Ca. 1 bis 1,5 g Prüfsubstanz wurden exakt eingewogen und mit
 10 ml Toluol und 10 ml Pyridin versetzt und anschließend auf
 95°C erhitzt. Nach dem Lösen wurde auf Raumtemperatur abge-
 kühlt, 5 ml Wasser und 50 ml THF zugegeben und mit 0,1 N
 ethanol. KOH-Maßlösung titriert.

- 30 Die Bestimmung wurde ohne Prüfsubstanz wiederholt (Blind-
 probe)

Die Säure-Zahl wurde dann aufgrund folgender Formel er-
 mittelt:

35

$SZ = c \cdot t \cdot 56,1 \cdot (V_1 - V_2) / m$ (in mg KOH/g)

wobei c = Stoffmengenkonzentration der ethanol. KOH-
 Maßlösung in mol/l,

- 40 t = Titer der ethanol. KOH-Maßlösung
 m = Einwaage in mg der Prüfsubstanz
 V_1 = Verbrauch der Maßlösung mit Prüfsubstanz in ml
 V_2 = Verbrauch der Maßlösung ohne Prüfsubstanz in ml
 bedeuten.

- 45 Verwendete Reagenzien:

23

ethanol. KOH-Maßlösung, $c = 0,1 \text{ mol/l}$, Titer = 0,9913

(Merck, Art.Nr. 9115)

Pyridin p.A. (Riedel de Haen, Art.Nr. 33638)

Wasser, deionisiert

5 THF und Toluol

(c) Bestimmung der OH-Zahl

Die OH-Zahl ergibt sich aus der Summe der scheinbaren OH-Zahl und der SZ:

10 $\text{OH-Zahl} = \text{scheinb. OH-Zahl} + \text{SZ}$

Verwendete Abkürzungen:

- | | |
|---------------------|--|
| DOC: | dissolved organic carbon |
| 15 DMT: | Dimethylterephthalat |
| PCL: | Polycaprolacton® Tone P 787 (Union Carbide) |
| PMDA: | Pyromellitsäuredianhydrid |
| SZ: | Säurezahl |
| TBOT: | Tetrabutylorthotitanat |
| 20 VZ: | Viskositätszahl (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer bei einer Temperatur von 25°C |
| T _m : | "Schmelztemperatur" = Temperatur, bei der ein maximaler endothermer Wärme fluß auftritt (Extremum der DSC-Kurven) |
| 25 T _g : | Glasübergangstemperatur (midpoint der DSC-Kurven) |

Die DSC-Messungen wurden mit einem DSC-Gerat 912+Thermal Analyzer 990 der Fa. DuPont durchgeführt. Die Temperatur- und Enthalpieka-

30 librierung erfolgte in üblicher Weise. Die Probeneinwaage betrug typischerweise 13 mg. Heiz- und Kühlraten betrugen - außer wenn anders vermerkt - 20 K/min. Die Proben wurden unter folgenden Bedingungen vermessen: 1. Aufheizender Lauf an Proben im Anlieferungszustand, 2. Schnelles Abkühlen aus der Schmelze, 3. Auf-

35 heizender Lauf an aus der Schmelze abgekühlten Proben (Proben aus 2). Die jeweils zweiten DSC-Läufe dienten dazu, nach Einprägen einer einheitlichen thermischen Vorgeschichte, einen Vergleich zwischen den verschiedenen Proben zu ermöglichen.

40 Herstellung der Polyester P1

Beispiel 1

4672 kg 1,4 Butandiol, 7000 kg Adipinsäure und 50 g Zinn-di-octoat

45 wurden in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 230 bis 240°C zur Reaktion gebracht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des bei der Umsetzung gebildeten Wassers, wurden

24

10 g TBOT zur Reaktionsmischung gegeben. Nachdem die Säurezahl unter den Wert 1 gesunken ist, wurde unter vermindertem Druck überschüssiges 1,4-Butandiol solange abdestilliert, bis eine OH-Zahl von 56 erreicht war.

5

Beispiel 2

- 384 g 1,4-Butandiol, 316 g DMT und 1 g TBOT wurden in einen Dreihalskolben gegeben und unter Stickstoffatmosphäre mit langsamen
- 10 Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Nach Zugabe von 101,6 g Adipinsäure wurde unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 2 h unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230°C erhitzt und das bei der Kondensationsreaktion gebildete Wasser ab-
- 15 destilliert. Dann wurden unter Stickstoffatmosphäre 278 g Pluriol E 600 (Polyethylenglycol mit Molekulargewicht 600 g/mol) und 0,5 g TBOT zugegeben. Der Druck wurde stufenweise auf 5 mbar abgesenkt und bei 230 °C noch 1 h < 2 mbar gehalten, wobei das während der Kondensationsreaktion gebildete Wasser und das im Über-
- 20 schuß eingesetzte 1,4-Butandiol abdestilliert wurden.

OH-Zahl: 5 mg KOH/g

SZ: 0,5 mg KOH/g

VZ: 109,38 g/ml

25 T_m 127,5°C

T_g: -46°C (DSC, Anlieferungszustand)

Enzym-Test mit *Rhizopus arrizus*: ΔDOC: 72 mg/l; ΔDOC (PCL): 2455 mg/l

30 Beispiel 3

- 384 g 1,4-Butandiol, 315,8 g DMT, 710,5 g Pluriol® E 1500 (BASF, Polyethylenglycol mit Molekulargewicht 1500 g/mol) und 1 g TBOT wurden in einen Dreihalskolben gegeben und unter Stickstoff-
- 35 atmosphäre mit langsamen Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Nach Zugabe von 101,6 Adipinsäure und 12 g Sulfoisophthalsäure-Natriumsalz wurde unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 2 h unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230°C erhitzt und das
- 40 bei der Kondensationsreaktion gebildete Wasser abdestilliert. Dann wurden unter Stickstoffatmosphäre 1,3 g PMDA und nach einer weiteren Stunde 0,4 g 50 gew.-%ige wäßrige phosphorige Säure zugegeben. Der Druck wurde stufenweise auf 5 mbar abgesenkt und bei 230°C noch 1 h < 2 mbar gehalten, wobei das während der Kondensa-
- 45 tionsreaktion gebildete Wasser und das im Überschuß eingesetzte 1,4-Butandiol abdestilliert wurden.

25

OH-Zahl: 12 mg KOH/g
SZ: 0,8 mg KOH/g
VZ: 68,4 g/ml
T_m: 107,8°C (DSC, Anlieferungszustand)

5

Beispiel 4

2,5 kg des Polymeren aus Beispiel 1, 5,6 kg DMT, 5,6 kg 1,4-Butandiol, 6,22 kg Systol® T 122 (BASF, Polyethylenglycol mit Molekulargewicht 600 g/mol) und 20 g TBOT wurden in einem Kessel unter Stickstoffatmosphäre mit langsamen Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Innerhalb von 3 h wurde unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230°C erhitzt und nach einer weiteren Stunde noch 8 g 50 gew.-%ige wäßrige phosphorige Säure gegeben. Innerhalb von 2 h wurde der Druck auf 5 mbar abgesenkt und bei 240°C noch 1 h < 2 mbar gehalten, wobei das im Überschuß eingesetzte 1,4-Butandiol abdestilliert wurde.

20 OH-Zahl: 4 mg KOH/g
SZ: 2,5 mg KOH/g
VZ: 107 g/ml
T_m: 111°C
T_g: -47°C (DSC, Anlieferungszustand)

25

Beispiel 5

506,6 g des Polymers aus Beispiel 1, 1359,3 g DMT, 134 g Sulfoisophthalsäure-Natriumsalz, 1025 g 1,4-Butandiol, 491 g Diethylenglycol und 3,5 g TBOT wurden in einem Kessel unter Stickstoffatmosphäre mit langsamen Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurden das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol und Wasser abdestilliert. Innerhalb von 3 h wurde unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 230°C erhitzt und nach einer weiteren Stunde noch 8 g 50 gew.-%ige wäßrige phosphorige Säure zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde der Druck auf 5 mbar abgesenkt und bei 240°C noch 1 h < 2 mbar gehalten, wobei das im Überschuß eingesetzte 1,4-Butandiol abdestillierte.

40 OH-Zahl: 7 mg KOH/g
SZ: 1,9 KOH/g

Beispiel 6

45 90 g des Polymers aus Beispiel 4 wurden mit 60 g Polycaprolacton (PCL) und 0,75 g Pyromellitsäuredianhydrid unter Stickstoffatmosphäre auf 180°C aufgeheizt und 2 Stunden gerührt. Anschlie-

26

Send wurden innerhalb von 15 min 1,21 g Hexamethylen-diisocyanat zugegeben und noch 30 min weitergerührt.

Produkt vor HDI-Zugabe:

5 VZ: 148 g/ml

Produkt nach HDI-Zugabe:

VZ: 190 g/ml

Beispiel 7

10

335 g Ethylenglycol, 64 g Diethylenglycol, 388 g DMT, 2,6 g Pyromellitsäuredianhydrid, 1 g TBOT und 12 g Sulfoisophthalsäure-Natriumsalz wurden in einen Dreihalskolben gegeben und unter Stickstoffatmosphäre mit langsamen Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Dann wurden 75 g Adipinsäure und 43,5 g 91 gew.-%ige wäßrige Milchsäure zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 200°C erhitzt. Danach wurde der Druck stufenweise auf 5 mbar abgesenkt und bei 210°C noch 1 h < 2 mbar gehalten, wobei das während der Kondensationsreaktion gebildete Wasser und das im Überschuß eingesetzte Ethylenglycol abdestilliert wurden.

OH-Zahl: 15 mg KOH/g

25 SZ: 0,4 mg KOH/g

Beispiel 8

335 g Ethylenglycol, 240 g Lutrol® E 400 (BASF, Polyethylenglycol mit Molekulargewicht 400 g/mol), 388 g DMT und 1 g TBOT wurden in einen Dreihalskolben gegeben und unter Stickstoffatmosphäre mit langsamen Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Dann wurden 75 g Adipinsäure und 43,5 g 91 gew.-%ige wäßrige Milchsäure zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 200°C erhitzt. Danach wurde der Druck stufenweise auf 5 mbar abgesenkt und bei 210°C noch 1 h < 2 mbar gehalten, wobei das während der Kondensationsreaktion gebildete Wasser und das im Überschuß eingesetzte Ethylenglycol abdestilliert wurden.

OH-Zahl: 20 mg KOH/g

SZ: 0,3 mg KOH/g

T_m: 135°C, (DSC, Anlieferungszustand)

45 Enzym-Test mit Rhizopus arrizus: ΔDOC: 143 mg/l; ΔDOC (PCL): 1989 mg/l

Beispiel 9

486,6 g 1,4-Butandiol, 240 g Lutrol® E 400 (BASF, Polyethylenglycol mit Molekulargewicht 400 g/mol), 388 g DMT, 3,1 g 1,3,5-Benzoltricarbonsäure und 1 g TBOT wurden in einen Dreihalskolben gegeben und unter Stickstoffatmosphäre mit langsamen Rühren auf 180°C erhitzt. Dabei wurde das während der Umesterungsreaktion gebildete Methanol abdestilliert. Dann wurden 75 g Adipinsäure und 43,5 g 91 gew.-%ige wäßrige Milchsäure zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde unter Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 200°C erhitzt. Danach wurde der Druck stufenweise auf 5 mbar abgesenkt und bei 210°C noch 1 h < 2 mbar gehalten, wobei das während der Kondensationsreaktion gebildete Wasser und das im Überschuß eingesetzte Ethylenglycol abdestilliert wurden.

15

OH-Zahl: 14 mg KOH/g

SZ: 0,3 mg KOH/g

Enzym-Test mit Rhizopus arrizus: ΔDOC: 193 mg/l; ΔDOC (PCL): 1989 mg/l

20

Beispiel 10

150 g des Polymers aus Beispiel 3 wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 180°C aufgeheizt. Anschließend wurden unter Rühren innerhalb von 15 min 1,15 g Hexamethylendiisocyanat zugegeben und noch 30 min weitergerührt.

Produkt nach HDI-Zugabe:

VZ: 112 g/ml

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Biologisch abbaubare Polyetherester Pl, erhältlich durch
 5 Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- (a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- 10 20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende
 Derivate davon oder Mischungen davon,
- 5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder ester-
 bildende Derivate davon oder Mischungen davon,
 und
- 15 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Ver-
 bindung,
- 20 wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben
 100 mol-% beträgt, und
- (a2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, beste-
 hend im wesentlichen aus
- 25 (a21) von 15 bis 99,8 mol-% einer Dihydroxyverbindung,
 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 C₂-C₆-Alkandiole und C₅-C₁₀-Cycloalkandiolen,
- 30 (a22) von 85 bis 0,2 mol-% einer Etherfunktionen-ent-
 haltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I
- $$\text{HO}-[(\text{CH}_2)_n-\text{O}]_m-\text{H I}$$
- 35 in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis
 250 stehen, oder Mischungen davon,
- wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von
 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, mit der Maßgabe, daß die Polyether-
 ester Pl ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis
 40 80000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis
 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis
 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester
 Pl bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im
 Bereich von 50 bis 200°C aufweisen, und mit der weiteren Maß-
 45 gabe, daß man von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der
 eingesetzten Komponente (a1), einer Verbindung D mit min-

29

destens drei zur Esterbildung befähigten Gruppen zur Herstellung der Polyetherester P1 einsetzt.

2. Biologisch abbaubare Polyetherester P2, erhältlich durch Reaktion einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende
Derivate davon oder Mischungen davon,

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,
und

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

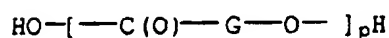
(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen (a2),

wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,25:1 wählt,

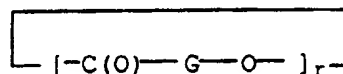
(b3) von 0,01 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und

(b4) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1), Verbindung D,

wobei die Hydroxycarbonsäure B1 definiert ist durch die Formeln IIa oder IIb



IIa



IIb

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen, $-(\text{CH}_2)_k-$, wobei k eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-\text{C}(\text{R})\text{H}-$ und $-\text{C}(\text{R})\text{HCH}_2$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht,

30

- wobei die Polyetherester P2 ein Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 80000 g/mol, eine Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester P2 bei einer Temperatur von 25°C) und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C aufweisen.
- 5
3. Biologisch abbaubare Polyetherester Q1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 5000 bis 100000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q1 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus
- 10
- 15
- (c1) Polyetherester P1,
(c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1, und
- 20
- (c3) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.
4. Biologisch abbaubare Polyetherester Q2 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 6000 bis 80000 g/mol, einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polyetherester Q2 bei einer Temperatur von 25°C), und einen Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 200°C, erhältlich durch Reaktion einer Mischung bestehend im wesentlichen aus
- 25
- 30
- (d1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetherester P1,
- 35
- (d2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Diisocyanats C1 und
- (d3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D.
- 40
5. Biologisch abbaubare Polymere T1 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 100000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T1 bei einer Temperatur von 25 °C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyetheresters Q1 gemäß Anspruch 3 mit (e1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Poly-
- 45

31

etherester Q1, Diisocyanat C1 sowie mit (e2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyetherester Q1 über den Polyetherester P1, Verbindung D.

- 5 6. Biologisch abbaubare Polymere T2 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 100000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T2 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung des Polyetheresters Q2 mit

(f1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester Q2, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit

15

(f2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von Polyetherester Q2 über den Polyetherester P1, Verbindung D.

- 20 7. Biologisch abbaubare Polymere T3 mit einem Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 10000 bis 100000 g/mol, mit einer Viskositätszahl im Bereich von 30 bis 450 g/ml (gemessen in o-Dichlorbenzol/Phenol (Gew.-Verhältnis 50/50) bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% Polymer T3 bei einer Temperatur von 25°C) und einem Schmelzpunkt im Bereich von 50 bis 235°C, erhältlich durch Umsetzung von

(g1) Polyetherester P2, oder (g2) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetherester P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder (g3) einer Mischung bestehend im wesentlichen aus Polyetherestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,

35

mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetherester, Diisocyanat C1 sowie

40

mit 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (a1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetherester (g1) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D.

- 45 8. Biologisch abbaubare thermoplastische Formmassen T4, erhältlich durch Mischen in an sich bekannter Weise von

32

- (h1) 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyetherester Q2 gemäß Anspruch 4 mit
- 5 (h2) 0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1.
9. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P1 gemäß Anspruch 1 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im
- 10 wesentlichen aus
- (a1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
- 15 20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon,
- 5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und
- 20 0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,
- 25 wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt, und
- (a2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen, bestehend im wesentlichen aus
- 30 (a21) von 15 bis 99,8 mol-% einer Dihydroxyverbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₂-C₆-Alkandiolen und C₅-C₁₀-Cycloalkandiolen,
- 35 (a22) von 85 bis 0,2 mol-% einer Etherfunktionen-enthaltenden Dihydroxyverbindung gemäß Formel I
- $$\text{HO}-[(\text{CH}_2)_n-\text{O}]_m-\text{H} \quad \text{I}$$
- 40 in der n für 2, 3 oder 4 und m für eine ganze Zahl von 2 bis 250 stehen, oder Mischungen davon,
- wobei man das Molverhältnis von (a1) zu (a2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt, und
- 45 von 0,01 bis 5 mol-%, bezogen auf die Molmenge der eingesetzten Komponente (a1), Verbindung D zur Reaktion bringt.

33

10. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester P2 gemäß Anspruch 2 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

5

(b1) einer Mischung, bestehend im wesentlichen aus
20 bis 95 mol-% Adipinsäure oder esterbildende
Derivate davon oder Mischungen davon,

10

5 bis 80 mol-% Terephthalsäure oder esterbildende Derivate davon oder Mischungen davon, und

15

0 bis 5 mol-% einer sulfonatgruppenhaltigen Verbindung,

wobei die Summe der einzelnen Molprozentangaben 100 mol-% beträgt,

20

(b2) einer Mischung aus Dihydroxyverbindungen (a2),
wobei man das Molverhältnis von (b1) zu (b2) im Bereich von 0,4:1 bis 1,5:1 wählt,

25

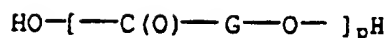
(b3) von 0,01 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Komponente (b1), einer Hydroxycarbonsäure B1, und

30

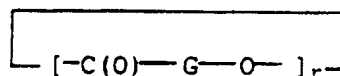
(b4) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (b1), Verbindung D,

wobei die Hydroxycarbonsäure B1 definiert ist durch die Formeln IIa oder IIb

35



IIa



IIb

40

in der p eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und r eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, und G für einen Rest steht, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Phenylen $-(\text{CH}_2)_k-$, wobei k eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, $-\text{C(R)H}-$ und $-\text{C(R)HCH}_2$, wobei R für Methyl oder Ethyl steht, zur Reaktion bringt.

45

11. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester Q1 gemäß Anspruch 3 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

5

- (c1) Polyetherester P1,
(c2) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf (c1), Hydroxycarbonsäure B1, und
10 (c3) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D,

zur Reaktion bringt.

15

12. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polyetherester Q2 gemäß Anspruch 4 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus

20

- (d1) von 95 bis 99,9 Gew.-% Polyetherester P1,
(d2) von 0,1 bis 5 Gew.-% eines Diisocyanats C1 und
25 (d3) von 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1, Verbindung D

zur Reaktion bringt.

- 30 13. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T1 gemäß Anspruch 5 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyetheresters Q1 gemäß Anspruch 3 mit (e1) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Polyetherester Q1, Diisocyanat C1 sowie mit (e2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 sowie Polyetherester Q1, Verbindung D zur Reaktion bringt.

35

14. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T2 gemäß Anspruch 6 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyetherester Q2 mit

40

- (f1) 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester Q2, Hydroxycarbonsäure B1 sowie mit

45

35

(f2) 0 bis 5 mol-%, bezogen auf Komponente (a1) aus der Herstellung von P1 sowie des Polyetheresters Q2, Verbindung D,

5 zur Reaktion bringt.

15. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren Polymeren T3 gemäß Anspruch 7 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man

10

(g1) Polyetherester P2, oder

(g2) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetherester P1 und 0,01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Polyetherester P1, Hydroxycarbonsäure B1, oder

15

(g3) eine Mischung, bestehend im wesentlichen aus Polyetherestern P1, die eine unterschiedliche Zusammensetzung voneinander aufweisen,

20

mit 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyetherester, Diisocyanat C1 sowie

25 mit 0 bis 5 mol-%, bezogen auf die jeweiligen Molmengen an Komponente (a1), die zur Herstellung der eingesetzten Polyetherester (g1) bis (g3) eingesetzt wurden, Verbindung D, zur Reaktion bringt.

30 16. Verfahren zur Herstellung der biologisch abbaubaren thermoplastischen Formmassen T4 gemäß Anspruch 8 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man

35 99,5 bis 0,5 Gew.-% Polyetherester P1 gemäß Anspruch 1 oder Polyetherester Q2 gemäß Anspruch 4 mit

0,5 bis 99,5 Gew.-% Hydroxycarbonsäure B1 mischt.

40 17. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von kompostierbaren Formkörpern.

45

36

18. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von Klebstoffen.

5

19. Kompostierbare Formkörper, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 17.

10

20. Klebstoffe, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 18.

15

21. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Blends, enthaltend im wesentlichen die erfindungsgemäßen Polymere und Stärke.

20

22. Biologisch abbaubare Blends, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 21.

25

23. Verfahren zur Herstellung biologisch abbaubarer Blends gemäß Anspruch 22 in an sich bekannter Weise, dadurch gekennzeichnet, daß man Stärke mit den erfindungsgemäßen Polymeren mischt.

30

24. Verwendung der biologisch abbaubaren Polymere gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 oder der thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 8 oder hergestellt gemäß den Ansprüchen 9 bis 16 zur Herstellung von biologisch abbaubaren Schaumen.

25. Biologisch abbaubare Schäume, erhältlich durch die Verwendung gemäß Anspruch 24.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 95/02492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G63/60 C08G18/42 C08G63/672

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 763 079 (M. FRYD) 2 October 1973 see column 2, line 18 - column 3, line 75; claim 1	4,7,12, 15,17-20
A	--- EP,A,0 569 143 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD) 10 November 1993 see claims 1,10-14 --- -/--	1,4,7,9, 12,15, 17,19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 1995

Date of mailing of the international search report

29.12.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/02492

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 20, 17 November 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 173699z, ISHIGURO, MICHIMIRO ET AL. 'Polyurethanes' page 46; see abstract & JP,A,61 081 419 (KURARAY CO., LTD.) ---	4,7,12, 15,17,19
A	DATABASE WPI Week 9410 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-079832 & JP,A,06 032 357 (SHOWA HIGH POLYMER CO., LTD) , 8 February 1994 see abstract ---	4,7,12, 15,17,19
A	WO,A,91 02015 (THE PENNSYLVANIA RESEARC CORPORATION) 21 February 1991 see claims 1-11 ---	1,9,17, 19
A	EP,A,0 028 687 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 20 May 1981 cited in the application see claims 1-5 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02492

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3763079	02-10-73	NONE	
EP-A-569143	10-11-93	JP-A- 7090715	04-04-95
		JP-A- 7011515	13-01-95
		JP-A- 7011516	13-01-95
		JP-A- 7011517	13-01-95
		JP-A- 6248516	06-09-94
		JP-A- 6248510	06-09-94
		JP-A- 7048768	21-02-95
		EP-A- 0569144	10-11-93
		EP-A- 0569145	10-11-93
		EP-A- 0569146	10-11-93
		EP-A- 0569147	10-11-93
		EP-A- 0569148	10-11-93
		EP-A- 0569149	10-11-93
		EP-A- 0581410	02-02-94
		EP-A- 0569150	10-11-93
		EP-A- 0569151	10-11-93
		EP-A- 0569152	10-11-93
		EP-A- 0569153	10-11-93
		EP-A- 0569154	10-11-93
		JP-A- 6246767	06-09-94
		US-A- 5391644	21-02-95
		JP-A- 6248061	06-09-94
		US-A- 5324556	28-06-94
		JP-A- 7047599	21-02-95
		US-A- 5310872	10-05-94
		US-A- 5349028	20-09-94
		JP-A- 7047598	21-02-95
		US-A- 5314969	24-05-94
		JP-A- 6246810	06-09-94
		JP-A- 6172578	21-06-94
		US-A- 5321052	14-06-94
		US-A- 5362765	08-11-94
		JP-A- 6248509	06-09-94
		US-A- 5348700	20-09-94
		JP-A- 6248104	06-09-94
		US-A- 5314927	24-05-94
		JP-A- 6248106	06-09-94
		JP-A- 6171050	21-06-94

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/02492

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-569143		US-A- 5360663	01-11-94
		JP-A- 6172621	21-06-94
		JP-A- 6170941	21-06-94
		US-A- 5324794	28-06-94

WO-A-9102015	21-02-91	AU-B- 6338590	11-03-91
		EP-A- 0496737	05-08-92

EP-A-28687	20-05-81	DE-A- 2945729	21-05-81
		US-A- 4328059	04-05-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02492

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G63/60 C08G18/42 C08G63/672

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 763 079 (M. FRYD) 2.Oktober 1973 siehe Spalte 2, Zeile 18 - Spalte 3, Zeile 75; Anspruch 1 ---	4,7,12, 15,17-20
A	EP,A,0 569 143 (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD) 10.November 1993 siehe Ansprüche 1,10-14 --- -/--	1,4,7,9, 12,15, 17,19

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abchlusses der internationalen Recherche

28.November 1995

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

29.12.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter- males Aktenzeichen
PCT/EP 95/02492

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 20, 17.November 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 173699z, ISHIGURO, MICHIMIRO ET AL. 'Polyurethanes' Seite 46; siehe Zusammenfassung & JP,A,61 081 419 (KURARAY CO., LTD.) ---	4,7,12, 15,17,19
A	DATABASE WPI Week 9410 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-079832 & JP,A,06 032 357 (SHOWA HIGH POLYMER CO., LTD) , 8.Februar 1994 siehe Zusammenfassung ---	4,7,12, 15,17,19
A	WO,A,91 02015 (THE PENNSYLVANIA RESEARC CORPORATION) 21.Februar 1991 siehe Ansprüche 1-11 ---	1,9,17, 19
A	EP,A,0 028 687 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 20.Mai 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02492

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3763079	02-10-73	KEINE	
EP-A-569143	10-11-93	JP-A- 7090715	04-04-95
		JP-A- 7011515	13-01-95
		JP-A- 7011516	13-01-95
		JP-A- 7011517	13-01-95
		JP-A- 6248516	06-09-94
		JP-A- 6248510	06-09-94
		JP-A- 7048768	21-02-95
		EP-A- 0569144	10-11-93
		EP-A- 0569145	10-11-93
		EP-A- 0569146	10-11-93
		EP-A- 0569147	10-11-93
		EP-A- 0569148	10-11-93
		EP-A- 0569149	10-11-93
		EP-A- 0581410	02-02-94
		EP-A- 0569150	10-11-93
		EP-A- 0569151	10-11-93
		EP-A- 0569152	10-11-93
		EP-A- 0569153	10-11-93
		EP-A- 0569154	10-11-93
		JP-A- 6246767	06-09-94
		US-A- 5391644	21-02-95
		JP-A- 6248061	06-09-94
		US-A- 5324556	28-06-94
		JP-A- 7047599	21-02-95
		US-A- 5310872	10-05-94
		US-A- 5349028	20-09-94
		JP-A- 7047598	21-02-95
		US-A- 5314969	24-05-94
		JP-A- 6246810	06-09-94
		JP-A- 6172578	21-06-94
		US-A- 5321052	14-06-94
		US-A- 5362765	08-11-94
		JP-A- 6248509	06-09-94
		US-A- 5348700	20-09-94
		JP-A- 6248104	06-09-94
		US-A- 5314927	24-05-94
		JP-A- 6248106	06-09-94
		JP-A- 6171050	21-06-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/02492

FCI/EP 95/02492

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-569143		US-A- 5360663	01-11-94
		JP-A- 6172621	21-06-94
		JP-A- 6170941	21-06-94
		US-A- 5324794	28-06-94

WO-A-9102015	21-02-91	AU-B- 6338590	11-03-91
		EP-A- 0496737	05-08-92

EP-A-28687	20-05-81	DE-A- 2945729	21-05-81
		US-A- 4328059	04-05-82
